高分辨质谱-互联网-地理信息系统三元融合技术绘制中国农药残留地图

庞国芳[1]　庞小平[2]　任 福[2]　范春林[1]　秦 雨[2]　陈 辉[1]

1 中国检验检疫科学研究院 北京 100176

2 武汉大学 资源与环境科学学院 武汉 430072

摘要　如何获得海量农药残留检测结果数据并将其直观、实时地展现在地图上，是当前大数据时代背景下农药残留分析领域的重要研究内容。经过 10 多年的深入研究，在建立气相色谱-四极杆-飞行时间质谱（GC-Q-TOF/MS）485 种和液相色谱-四极杆-飞行时间质谱（LC-Q-TOF/MS）525 种农药精确质谱库的基础上，研究开发了非靶向、高通量 GC-Q-TOF/MS 和 LC-Q-TOF/MS 联用农药残留检测技术，可适用于 1 200 种残留农药检测。这使得农药残留检测效率得到了飞跃性的提高，为获得准确可靠的海量农药残留检测结果奠定了基础。文章将海量农药残留检测结果数据与互联网和地理信息技术相结合，研究建立了农药残留可视化系统，该系统由两部分构成：（1）在线制图系统。与 Web-GIS 技术相结合，并应用数据统计分析方法，创新性地以专题地图的形式，综合使用形象直观的地图、统计图表、报表等表达方式，多形式、多视角、多层次地呈现我国农药残留现状；（2）纸质地图。采用系统的思想集成表达了农药残留的空间分布、农药种类、农产品类型、残留量、毒性、超标情况等多种维度的信息。目前，农药残留可视化系统已经应用于 2012—2015 年采集于全国 31 省会/直辖市 284 县区 638 个采样点的 22 278 批水果和蔬菜样品的高分辨质谱农药残留筛查结果中。结果表明，基于三元融合技术构建的农药残留可视化系统，可以直观、实时展现海量农药残留数据，实现了农药残留结果的地图可视化，并将成为我国食品安全风险监控的强有力的工具。这项研究将为“十三五”国家战略发展规划中提出的实现“农药零增长”和“推进健康中国建设”提供技术和科学数据的支撑。

关键词　高分辨质谱，互联网-地理信息系统，三元融合技术，农药残留，监控，可视化

DOI　10.16418/j.issn.1000-3045.2018.01.011

资助项目：“十二五”国家科技支撑计划项目（2012BAD29B01），国家科技基础性工作专项（2015FY111200）

修改稿收到日期：2018年1月10日

食品中农药及化学污染物残留问题是引发食品安全事件的重要因素，是世界各国及国际组织共同关注的食品安全重大问题之一。目前，世界上常用的农药种类超过 1 000 种，而且不断有新的农药被研发和应用，农药残留在对人类身体健康和生存环境造成新的潜在危害的同时，也给农药残留检测技术提出了越来越高的要求和新的挑战。

世界各国科学家长期致力于食品中农药残留检测技术的研究，这为保障消费者舌尖上的安全提供了重要的技术支撑。但是，这种方式是在农药残留造成危害的时候去解决问题，相对较为被动。农药残留结果往往与样品、地域、时间等信息交织在一起，如何实时、直观地了解复杂的农药残留分析结果，并从中找出分布规律，最终进行预测和预警是农药残留领域的另一重要研究内容，从而使农药残留研究变被动为主动。

借助地理信息系统（GIS）方法，开展农药残留的研究已有较为成熟的应用。例如，Brody 等[1]应用 GIS 和历史记录信息重现了大规模农药应用的残留暴露情况。Wan[2]应用 GIS 方法在较大范围内研究了特定农药成分的人口暴露信息。Akbar 等[3]基于 GIS 对从土壤到地下水中可能存在的农药进行了空间模拟。Pistocchi 等[4]以拟除虫菊酯农药为例，建立了基于 GIS 模型对土壤和水中潜在污染物进行分析的方法。Aguilar 等[5]应用 LC-MS/MS 测定了地表水样品中的 50 种农药，并结合 GIS 和综合统计分析建立了西班牙桥卡河流域中农业化学品的确证方法。

随着互联网（Web）技术的发展，Web 与 GIS 技术相融合而产生了 Web-GIS 技术，用户通过浏览器便可以从 Web-GIS 服务器上获取地理数据和地理处理服务，这使得相对较为专业的 GIS 走向了大众化[6]。

Web-GIS 技术的优势在于能够将具有独特视觉效果和地理分析功能的网络化地图与具体学科领域的系统应用和数据库操作便捷地集成在一起，从而使得 GIS 技术在不同领域的应用更加广泛[7]。科研工作者已经将 Web-GIS 技术应用于对作物病虫害的监测与防控[8-11]，以及重金属污染决策支持系统的开发和应用[12]等。但是，有关农药残留高分辨质谱筛查技术与 Web-GIS 技术结合，构建农药残留风险监控可视化系统的相关研究未见报道。

本研究基于高分辨质谱筛查技术侦测我国 31 个省会城市及直辖市所售水果和蔬菜样品中农药残留结果，首次结合 Web-GIS 技术，并应用数据统计分析方法，创新性地以专题地图的形式，综合使用形象直观的地图、统计图表、报表等表达方式，多形式、多视角、多层次地呈现我国农药残留现状。

目前我国关于农药残留专题地图及其制图方法与规范鲜有报道。在本研究中还开发了《中国 31 省会/直辖市市售水果蔬菜农药残留水平地图集》，系统呈现了农药残留的空间分布、农药种类、农产品类型、残留量、毒性、超标情况等多种维度的信息，具有单幅图多任务的特点。

在线制图系统与纸质地图相互补充，以不同的方式反映农药残留监控结果，共同组成了我国农药残留风险监控可视化系统。随着该系统的推广应用，我国水果和蔬菜中农药残留监控将会实现由点到面，由面到体，全方位、多维度的动态实时监控，为我国食品安全风险监控提供支撑，为我国农药使用监管和政府决策提供科学数据。

1 基于高分辨质谱的农药残留大数据来源

1.1 研究农药残留大数据来源的统一检测技术

利用高分辨质谱建立了1 200 多种世界常用农药化学污染物一级精确质量数据库和二级碎片离子谱图库，为研发非靶向侦测技术奠定了理论和方法基础。在此基础上为 1 200 多种农药建立了自身独有的电子身份证（电子识别标准）。研究了一次样品制备技术，同时适用于 GC-Q-TOF/MS（下文简称“GC”）和 LC-Q-TOF/MS（下文简称“LC”）两种技术同时侦测 1 200 多种农药化学污染物的高通量检测方法。实现了高速度（0.5 h）、高通量（700/500 种以上）、高精度（0.0001 m/z）、高可靠性（10 个以上确证点）、高度信息化和自动化，其方法效

能是传统方法不可比拟的。该方法适用于18类150多种水果蔬菜，涵盖中国水果蔬菜名录中85%以上的品种，具有很强的残留农药侦测能力。方法灵敏度可以满足70%以上的农药，检测精准实现标准10 μg/kg的技术要求。

1.2 果蔬农药筛查结果已建成农药残留数据库

基于农药精确质量数数据库，采用LC和GC技术对水果蔬菜中农药残留完成非靶向高通量检测，可获得相关农药残留原始数据[13]。2012—2015年在全国31省会/直辖市284县区的638个采样点，采用LC检测了12 551例样品，检出农药化学污染物174种，检出25 486频次；采用GC检测了9 727例样品，检出农药化学污染物329种，检出20 412频次，以此为基础，建成了农药残留数据库。

2 农药残留可视化系统设计

在农药残留基础数据库的基础上，结合相关制图需求的指标，构成绘制残留农药地图的主题数据库；然后根据系列标准地图建立基础地理底图数据库，将这两个数据库通过空间位置关联；最终通过Web-GIS技术构建了中国农产品农药残留检测在线制图系统。与此同时，设计完成线下纸质地图形式的《中国31省会/直辖市市售水果蔬菜农药残留水平地图集》。农药残留可视化流程图见图1。

（1）*在线制图系统设计*。将农药残留检测数据与地理数据相关联，在统计分析大量农药残留数据的基础上，归纳总结了20项统计文件，首次以专题地图的形式展示农药残留结果。通过专题地图的形式，可以有效地将高分辨质谱筛查的大量、复杂的农药残留结果与地图系统融合在一起。支持用户自主选择和过滤统计数据以凸显兴趣数据或关键数据；支持用户定制专题地图符号类型和色彩，提高数据展示和分析能力，构建了面向“全国—省—市（区）”多尺度的开放式专题地图表达框架，这既便于现有数据的汇聚，也可以实现未来数据的动态添加和实时更新[14]。

（2）*纸质地图集设计*。为便于表观，研究组将原始的农药检测数据转化为专题地图，并组织这些地图来制作地图集。在农药侦测概况、检出农药分析和不同农药最大残留限量（MRL）标准比较三个方面，数据被转换成不同主题的专题地图。以北京市为例，图2给出了北京市农药侦测概况，从该图上可以了解该城市的采样情况、检出农药的总体情况、检出农药种数等情况。图3是对北京市检出农药情况进行解剖分析，可以从该图上了解检出农药类别，检出农药残留水平，毒性情况，含有剧毒、高毒水果蔬菜的分布情况，以及一些特例水果蔬菜中农药分布状况。图4主要是应用不同MRL标准对北京市检出农药情况进行对比，在该图中可以了解到MRL中国、欧盟和日本标准下北京市超标水果蔬菜的分布情况。

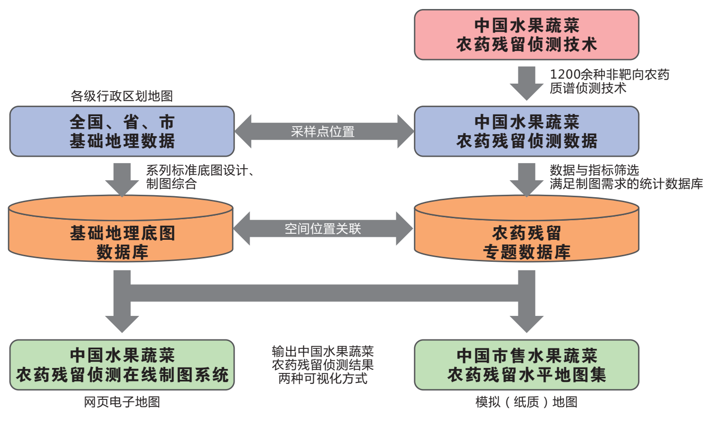


图1 农药残留可视化地图系统设计流程图

2.1 农药残留数据处理与转换

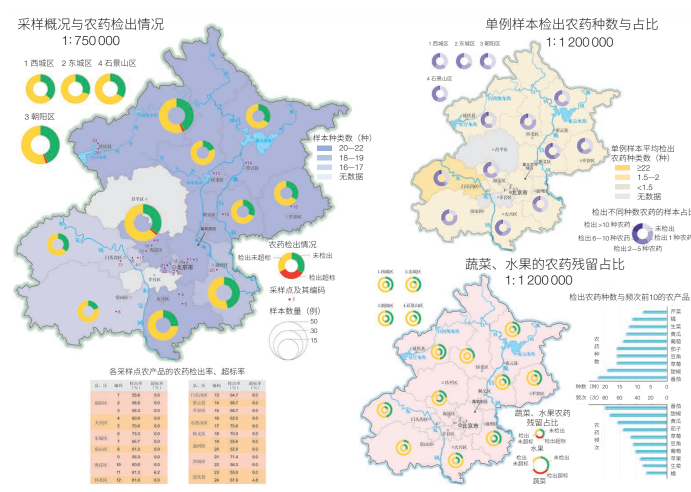


图2 北京市市售水果蔬菜样品农药侦测概况图

农药残留专题制图属于统计制图的范畴，用常见的统计方法包括计数、分类、分级、求和、期望和百分比等从不同的角度和不同的程度上描述一个现象。数据功能和地图目标需要纳入到翻译原始数据转化为地图设计和开发地图数据。在计算中集成了多种统计方法，以确保最终的数据是高度集成的。

（1）为了呈现检出农药品种与占比，以北京市为例，图 5 给出了北京市市售水果和蔬菜样品检出农药类别（如除草剂，杀虫剂，杀菌剂、植物生长调节剂等）及占比分布图：首先，对农药残留检出结果按照各类别进行数量统计；其次，统计出每个类别下农药的种类数；最后，根据每个类别下农药的种类数在检出结果的总种类数中的比例，计算出每个农药类别下农药种类数的占比。

（2）为了解水果蔬菜样品中检出的农药品种比例，图 6 以天津市为例。首先需要将样品分成 5 组：未检出农药的样品（无农药残留或残留水平低于仪器的检出灵敏度），检出 1 种农药的样品，检出 2—5 种农药的样品，检出 6—10 种农药的样品和检出 10 种以上农药的样品。之后，对每一组样品的数量进行统计，并计算每组样品在样品总量中所占的百分比。

（3）为了呈现农药残留水平及占比情况，在农药残留地图中，将检出农药残留水平的记录分成 5 组：1—5 μg/kg（含），5—10 μg/kg（含），10—100 μg/kg（含），在100—1 000 μg/kg（含），>1 000 μg/kg。然后统计出每组的记录数量，并计算每组记录在总量中所占的百分比。图 7 给出了上海市各地区农药残留水平及占比情况。

（4）为了呈现检出农药的毒性，按照剧毒、高毒、中毒、低毒 4 种毒性类别进行分类，首先计算出这 4 种毒性下农药的种类，再对其占比进行计算；另外，对于这 4 类农药可以按照禁用和非禁用进行统计，同样，先计算禁用和非禁用下农药的种类，再对其占比进行计算。例如图 8 给出了重庆市各地区农药毒性及占比情况。

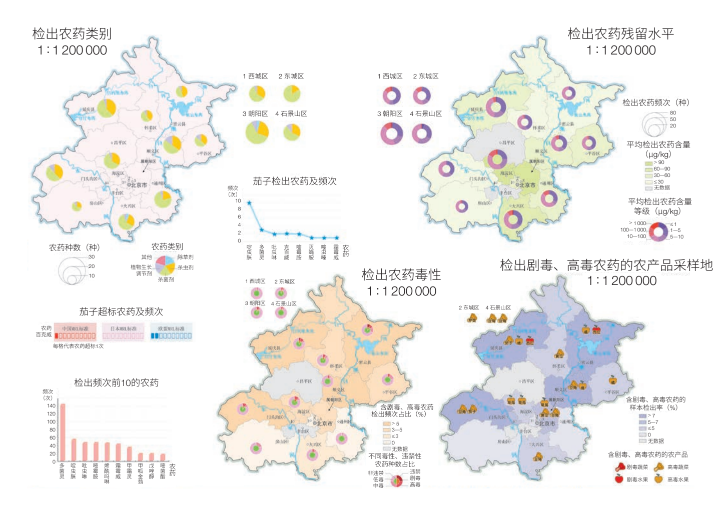


图 3　北京市市售水果蔬菜样品检出农药残留分析图

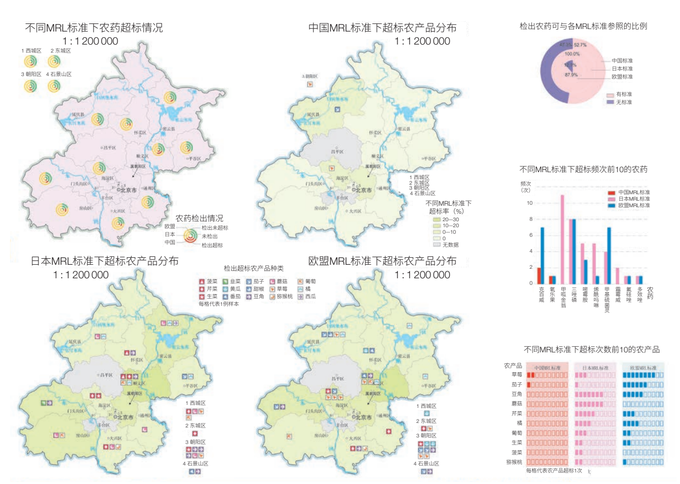


图 4　北京市市售水果蔬菜样品不同 MRL 标准比较图

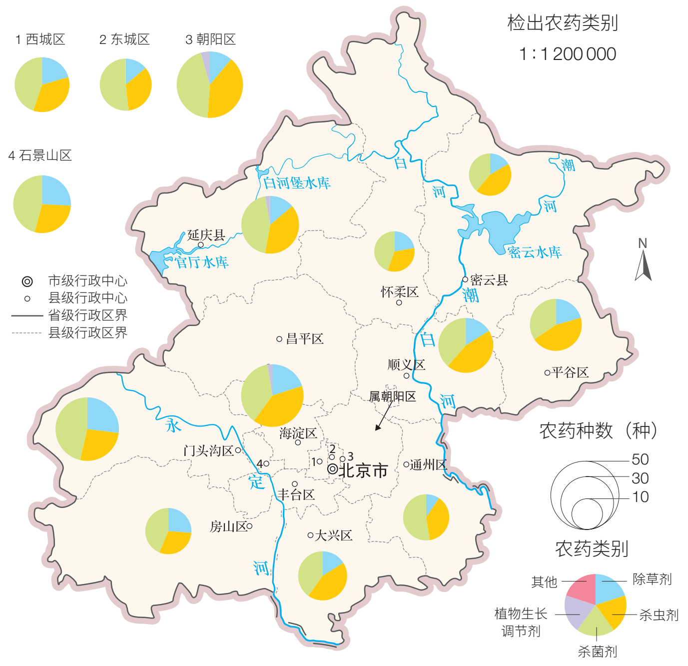


图 5　北京市水果蔬菜样品检出农药的类别及占比

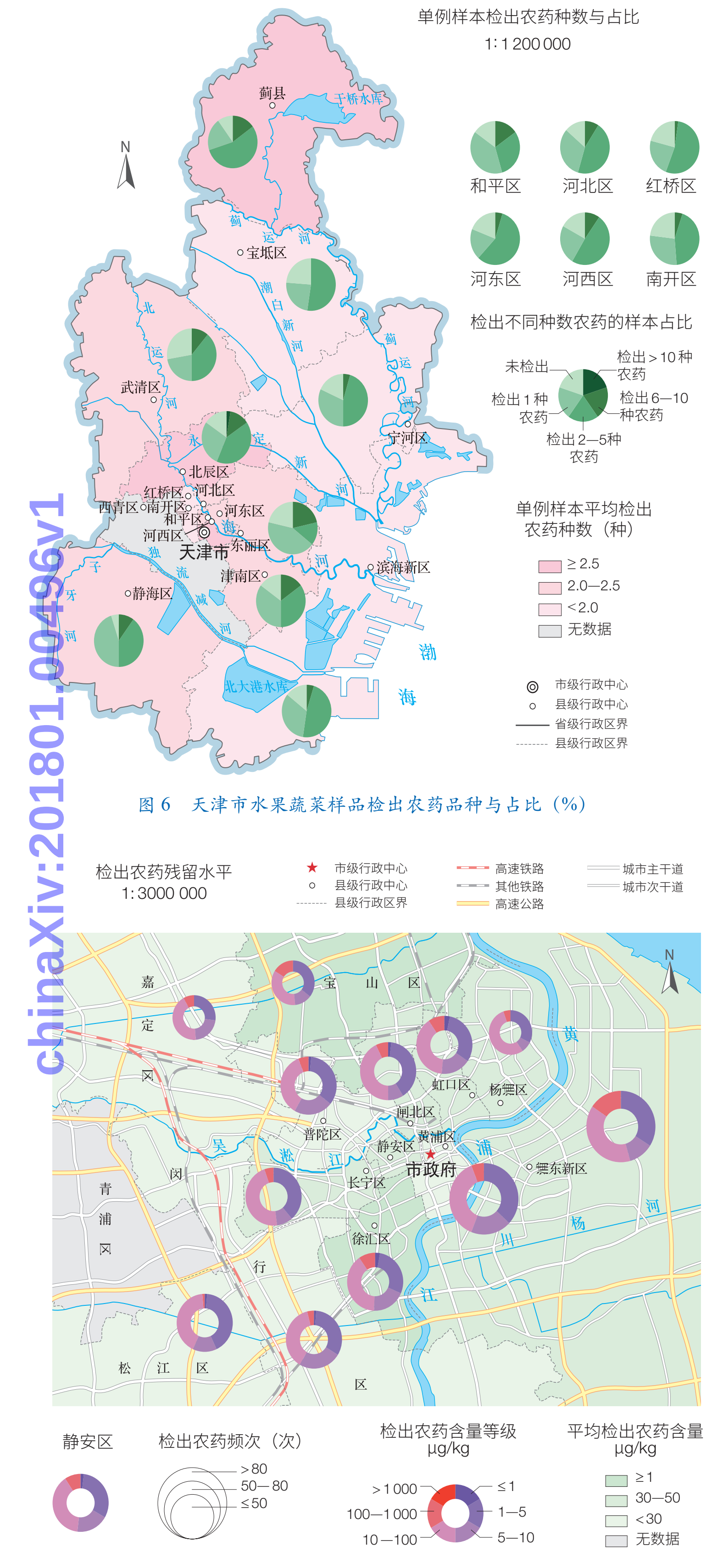


图 6　天津市水果蔬菜样品检出农药品种与占比（%）

图 7　上海市水果蔬菜样品检出农药残留水平图

2.2　标准化设计

2.2.1 农药残留地图图形语言的标准化

在对上文筛选后的农药专题制图数据审查后，形成了农药残留制图的统一标准：① 不同区域的地理底图。同一城市的不同农药残留专题地图须采用同一地理底图，以方便读者对不同专题要素之间的对比。② 在图表中需要按一定逻辑顺序进行排列的要素（图 9）。例如：对于检测结果的排序，顺序为农药残留未检出、检出但未超标、检出且超标（图 9a）；农药毒性和是否禁药的排序为：低毒农药、中毒农药、高毒农药、剧毒农药以及非禁用、禁用（图 9b）；农药类别的排序为杀虫剂、杀菌剂、除草剂、昆虫驱避剂、植物生长调节剂、增效剂等；各国标准排序为中国标准、日本标准、欧盟标准（图 9c）。

2.2.2 农药残留地图色彩语言的标准化

专题地图的色彩所表达的信息要比一般地图复杂，常常带有特殊信息，如数量、属性等。例如用深浅不一的底色表示数量多少的级别底色等。以南宁市为例，图10给出了检出农药残留水平。

2.3 农药残留数据组织方式

农药残留数据的组织是为了更好地展示，更方便地传达数据信息、挖掘和发现规律。数据的组织包括底图数据的组织和统计数据的组织。样品采集地理信息是基于行政单元的，因此底图数据采用全国行政区划图，并根据统计单元的级别确定是使用省级行政区划图、市级行政区划图，还是县级行政区划图。

统计数据的组织和统计指标的关系密切。农产品残留检测数据中最关键的信息是地区、农产品、农药、残留量；用户最想知道的信息也是哪个地区的哪些农产品中检出哪些农药？是否超标？按照该思路可以实现在线制图系统和纸质地图农药残留的数据组织。

2.3.1 在线制图系统农药残留数据组织方式

在该系统中，农药残留统计数据按地区分区，每个区的内容分成3类：农药残留综合情况、单种果蔬和单种

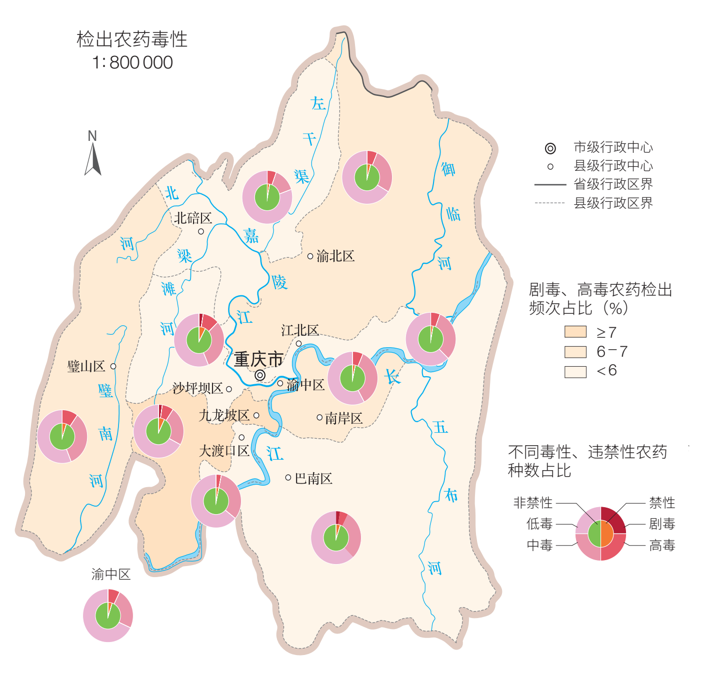


图 8　重庆市水果蔬菜样品检出农药毒性分类

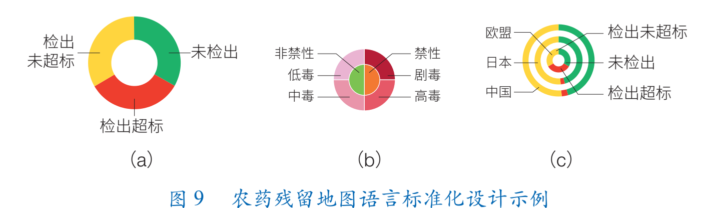


图 9　农药残留地图语言标准化设计示例

（a）农药检出情况图例；（b）不同毒性、违禁性农药种数占比图例；（c）检出农药不同标准衡量图例

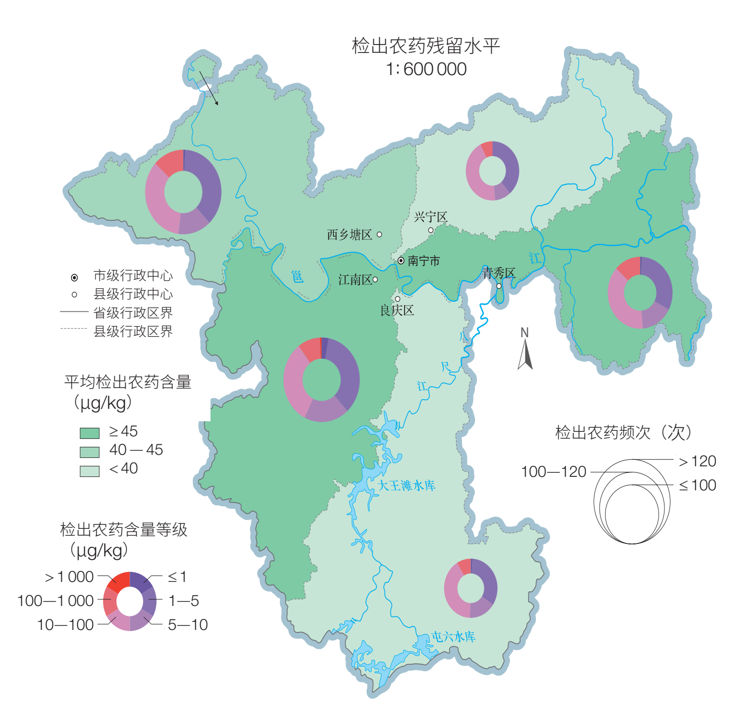


图 10　南宁市水果蔬菜样品检出农药残留水平

农药。该系统从统计用户的角度出发，对统计用户制作专题地图进行分步引导（图 11）。

2.3.2 纸质地图农药残留数据组织方式

在纸质地图中，专题内容主要通过统计、分析“31 个省会/直辖市及重点城市的市场果蔬农药化学污染物残留侦测结果”得到，其他数据和文档作为辅助或指导资料。微软公司的Excel软件即可满足所有统计分析的需求。其多维度信息模型如图12。

2.4　农药残留可视化系统功能设计

2.4.1 农药残留在线制图系统功能设计及示例

在线制图系统包括三大功能模块：地图模块负责专题地图制图功能、图表模块负责统计图表生成和源数据模块负责数据查询功能，其系统初始界面如图 13。

地图模块是该系统的核心模块，其提供了地图的基本功能，包括浏览、缩放、平移、全屏等操作。统计图表功能，即统计数据地图可视化的功能，包括统计数据选择，统计图表的类型选择、样式修改、颜色搭配等，以及分级图中的分级方法、分级数量、分级色系等的选择。数据查询，辅助地图可视化分析的功能，包括地图的交互和统计图表的交互。其中，地图的交互可以实现天气预报效果的区域间互联互通，以及从全国、省到市和从市、省到全国的同内容查看；统计图表的交互可以查看统计图表各部分的具体含义，包括指标、数值等。地图模块功能介绍见图 14。

基于此模块功能图，可以从空间分辨率——国家尺度、省区尺度和区县尺度等多维度表达农作物农药残留特征。构建了面向“全国—省—市（区）”多尺度的开放式专题地图表达框架，既便于现有数据的汇聚，也有利于未来数据的动态添加和实时更新，从而可以实现 31 个省会/直辖市市售水果和蔬菜样品农药残留情况的产地溯源、农药溯源和农产品类型溯源[15]。

（1）产地溯源。以样品采样情况为例，图 15 为山东省各采样城市的农产品样品数量分布图，其左下方是图例部分，通过图例可以看出是以饼状图的形式给出了

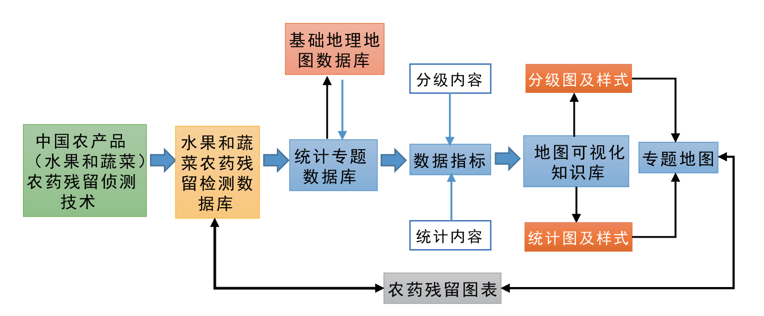


图 11　农药残留在线制图系统数据组织方式图

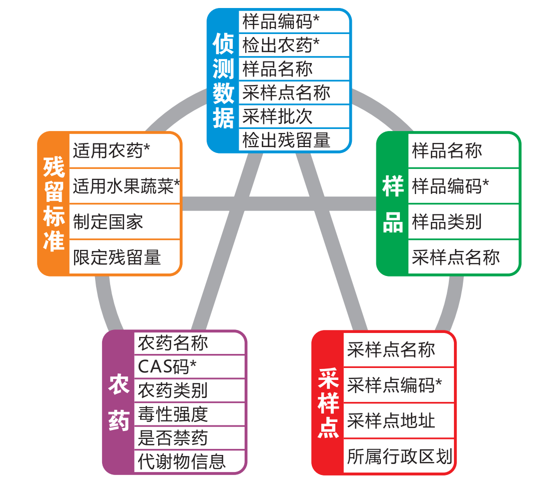


图 12　农药残留多维度原始数据描述模型（带 * 的变量为特征变量）

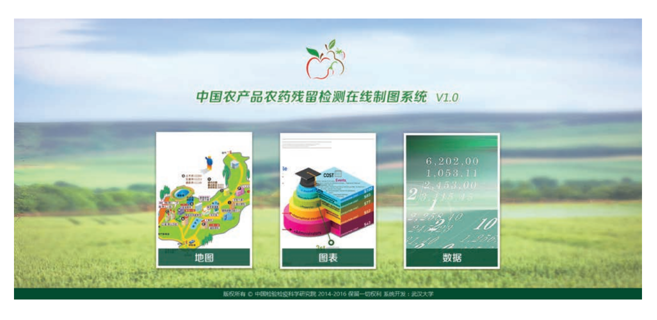


图 13　农药残留在线制图系统初始界面

本研究过程中山东省各区县的采样数量。左上方的工具条与图 14 中的地图操作相对应；最右侧的地图编辑区域对应于图 14 中的主题地图部分，在专题中的类别和内容可以选择地图显示的相关内容，在指标中则可以对统计的内容进行勾选（例如可以只选择水果或蔬菜，也可以同时选择水果和蔬菜）分级内容则是负责整个地图底色的显示。本文关于在线制图系统的相关图例均是按照上述操作实现的。图 16 给出了济南市各区农产品样品数量分布，通过该图可以了解济南市各区县不同城市的采样数量分布。从该图上可以看出各区县均是蔬菜样品数量多于水果，大多数辖区采样数量比较接近。

（2）*按农药溯源。*图 17 和图 18 分别给出了山东省和济南市检出频次最多的 10 种农药分布情况。这两级分布图均以扇形图的形式给出了该层级统计下的农药分布情况，可以迅速地对检出农药进行溯源。例如，在图 17 中山东省检出频次前3位农药分别是多菌灵、啶虫脒和烯酰吗啉；在图 18 种济南市检出频次前 3 位的农药分别是多菌灵、吡虫啉和啶虫脒。在地图右侧的统计指标中也可以对用户关心的前 10 位农药中的任意一个进行选择，了解其在全国、省级和市级的分布。

（3）*按农产品类型溯源。*根据本系统的设计，逐级展开后可以对检出农药品种最多的蔬菜进行溯源，例如，全国 31 省会/直辖市检出农药品种最多的前 3 种蔬

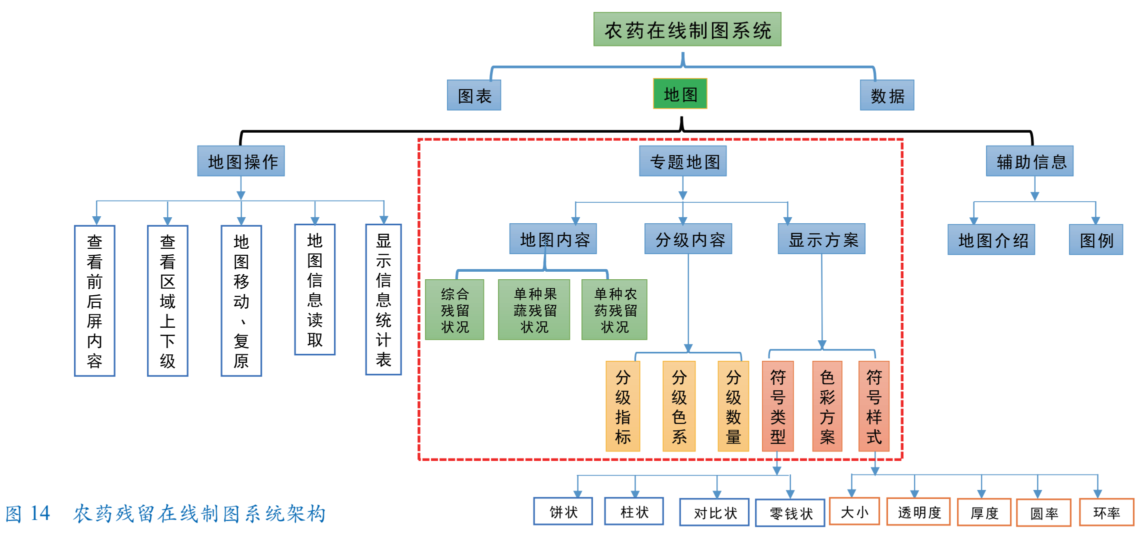


图 14　农药残留在线制图系统架构



图 15　山东省水果蔬菜样品数量分布图

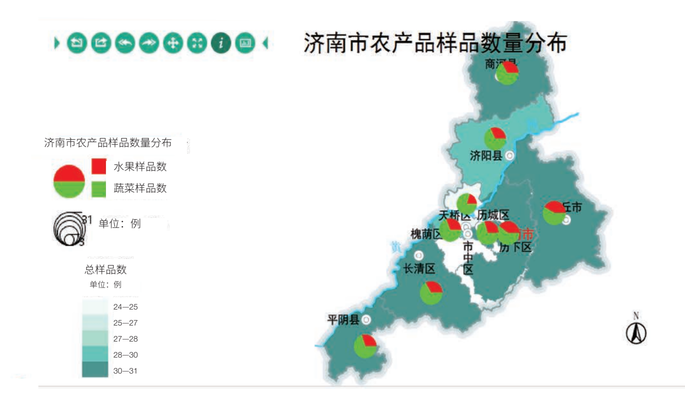


图 16　济南市水果蔬菜样品数量分布图

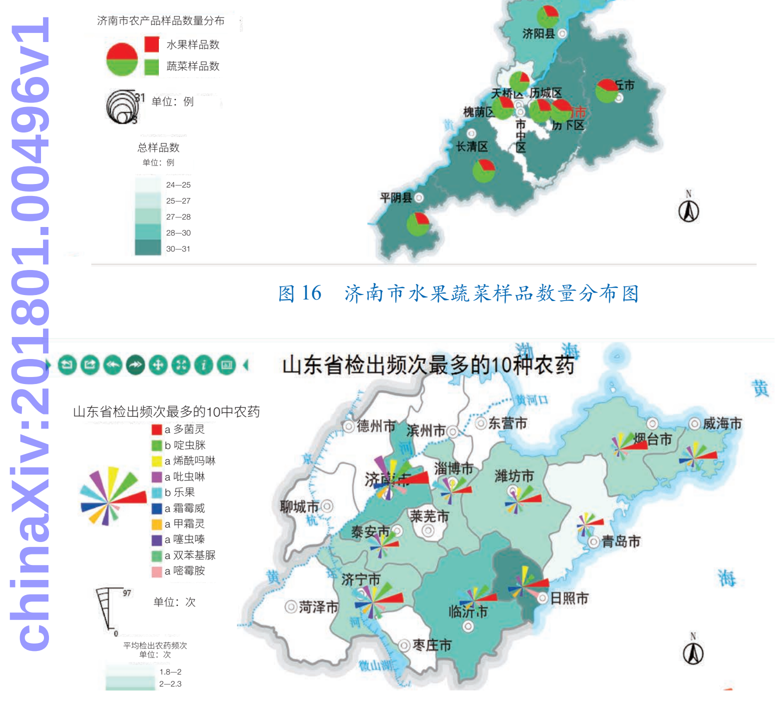


图 17　山东省检出频次最多的 10 种农药分布

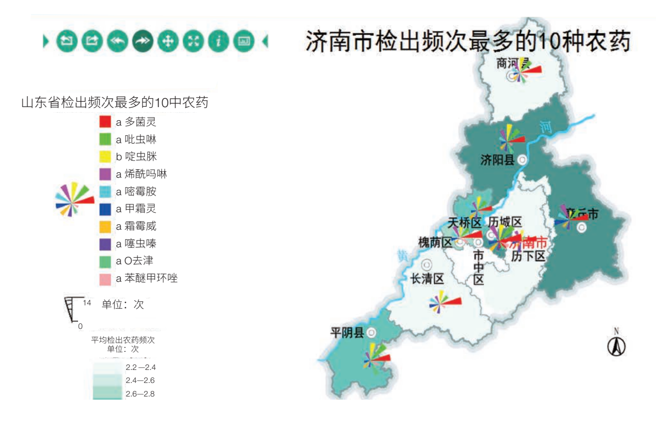


图 18　济南市检出频次最多的 10 种农药分布

菜分别是芹菜、青椒和番茄，根据图例颜色可以查看这 3 种蔬菜在全国的分布情况；在黑龙江省，检出农药品种最多的前 3 种蔬菜分别是芹菜、黄瓜和番茄。据此可以详细了解不同层级检出农药品种最多的 10 种蔬菜的分布情况，实现农产品溯源。

源数据模块提供统计数据常用的统计功能，使用结构化查询语言（SQL）对统计需求实时查询，一个需求关联一条 SQL 语句，便于添加和修改统计需求。常用功能包括最大值、最小值、平均值、中值等的计算。例如，检出频次最多的 N 种农药的查询；检出农药平均频次数最多的 N 种蔬菜；中国标准下超标倍数最大的 N 种农药等的统计。

2.4.2 农药残留纸质地图功能设计

在纸质地图中，将相关指标结合，表达采样点检出情况、农药残留情况、农药毒性分布情况、高剧毒农药检出情况、不同 MRL 标准比较情况等主题。再将各种图表归纳为农药侦测概况、检出农药分析、不同 MRL 标准比较三个方面内容。根据不同区域确定每个方面内容的幅面篇幅，大部分省会城市分市区域制作 3 个展开页，个别内容较少的区域制作 2 个展开页。以北京市为例，第 1 个展开页给出了北京市农药侦测概况，从该图上可以了解该城市的采样情况，检出农药的总体情况、检出农药种数等情况。第2个展开页是对北京市检出农药情况进行解剖分析，可以从该图上了解检出农药类别、检出农药残留水平，毒性情况，含有剧毒、高毒农产品的分布情况，以及一些特例农产品中农药分布状况。第3个展开页主要是应用不同 MRL 标准对北京市检出农药情况进行对比，在该图中可以了解到中国、欧盟和日本 MRL 标准下北京市超标农产品的分布情况。全国 31 省会/直辖市共计 492 个展开页，其中 GC 共计 243 个展开页，LC 共计 249 个展开页，现已绘制成《中国 31 省会/直辖市市售水果蔬菜农药残留水平地图集（GC 检测数据版）》和《中国 31 省会/直辖市市售水果蔬菜农药残留水平地图集（LC 检测数据版）》（图 19）。





图19 《中国31省会直辖市市售水果蔬菜农药残留水平地图集》(纸质版)

3 农药残留可视化系统示范应用实例解读

3.1 全国31省会/直辖市市售水果蔬菜农药残留监测情况基本达标

统计发现，按照中国MRL标准，对于蔬菜样品，应用LC进行侦测，未检出农药样品的占比为31.1%，检出但是不超标的样品的占比为65.4%，检出且超标样品的占比为3.5%，合格率为96.5%；应用GC进行侦测，未检出农药样品的占比为20.9%，检出但是不超标的样品的占比为75.4%，检出且超标样品的占比为3.7%，合格率为96.3%。对于水果样品，应用LC进行侦测，未检出农药样品的占比为24.4%，检出但是不超标的样品的占比为73.9%，检出且超标样品的占比为1.7%，合格率为98.3%；应用GC进行侦测，未检出农药样品的占比为30.3%，检出但是不超标的样品的占比为68.4%，检出且超标样品的占比为1.3%，合格率为98.7%。因此，31省会/直辖市市售水果蔬菜农药残留合格率在96.3%—98.7%之间，安全水平有基本保障。

3.2 全国31省会/直辖市市售水果蔬菜检出农药种类

所有检出农药按功能分类，包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生长调节剂、增效剂、驱避剂共6类。图20给出了纸质地图按照农药品种数统计出的31个省会/直辖市水果和蔬菜中检出农药种类分布情况，其中以杀菌剂和杀虫剂为主。

3.3 全国31省会/直辖市市售水果蔬菜检出农药残留水平

图21给出了纸质地图统计出的31省会/直辖市检出农药残留水平分布图，可以看出50%以上的农药检出残留水平不超过10 μg/kg。统计发现，目前我国蔬菜和水果检出农药以低、中残留水平为主，在LC检出结果中残留水平不超过10 μg/kg的占比为54.1%，在GC检出结果中残留水平不超过10 μg/kg的占比51.9%。

3.4 全国31省会/直辖市市售水果蔬菜检出农药毒性分布

图22给出了纸质地图中31省会/直辖市市售果蔬检出农药的毒性分布情况，各地检出农药以低毒和中毒农药为主。统计发现，在LC侦测结果中，低毒农药为126种，占比68.1%；中毒农药为32种，占比17.3%；高毒和剧毒农药分别为13种和3种，占比分别为7%和1.6%；另外，禁用农药有11种，占比5.9%。在GC侦测结果中，低毒农药为229种，占比64.3%；中毒农药为68种，占比19.1%；高毒和剧毒农药分别为36种和4种，占比分别为10.1%和1.1%；另外，禁用农药有19种，占比5.3%。按照低毒和中毒农药合计统计，LC和GC检出中低毒农药种类占比分别为85.4%和83.4%，显然目前我国蔬菜和水果中检出农药残留以低毒和中毒农药为主。

3.5 违禁高剧毒农药检出反映出我国农药科学使用的漏洞

从图22可以看出，我国市售水果、蔬菜样品检出农药中高剧毒农药仍然存在，其中部分甚至是禁用农药。本项目对京津冀区域进行统计发现，在LC侦测结果中，5 095例样品中有27种蔬菜和18种水果的243例样品检出了18种283频次的剧毒和高毒农药，占样品总量的4.8%。在检出的剧毒和高毒农药中，有12种是我国早已禁止在果树和蔬菜上使用的，分别是：克百威、甲拌磷、磷胺、久效磷、甲胺磷、氧乐果、灭多威、灭线磷、苯线磷、特丁硫磷、水胺硫磷和硫线磷。在GC侦测结果中，5 095例样品中有21种蔬菜和15种水果的312例样品检出了20种350频次的剧毒和高毒农药，占样品总量的6.1%。在检出的剧毒和高毒农药中，有12种是我国

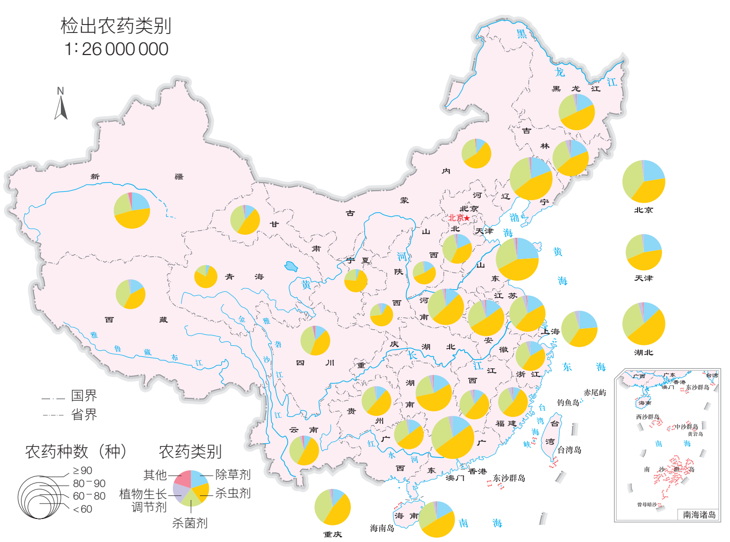


图 20　全国 31 省会 / 直辖市市售水果蔬菜样品检出农药类别

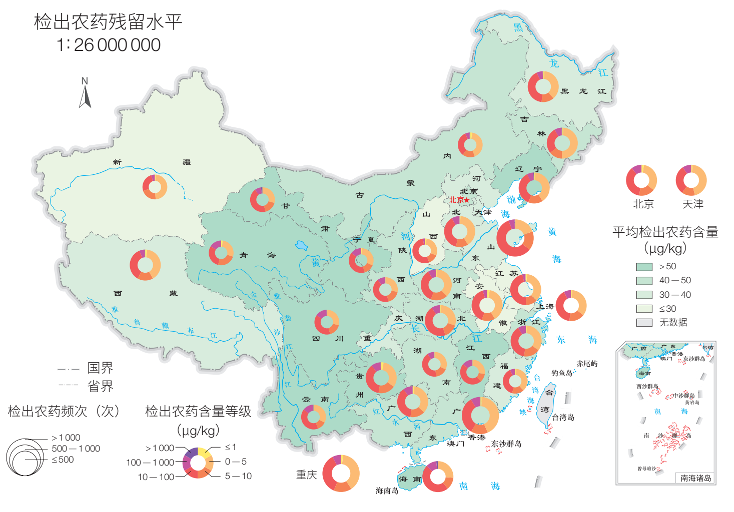


图 21　全国 31 省会 / 直辖市市售水果蔬菜样品检出农药残留水平

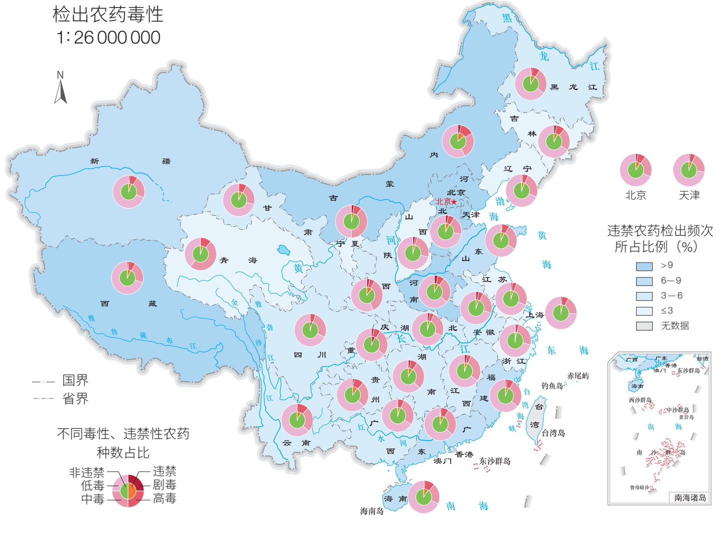


图 22　全国 31 省会 / 直辖市市售水果蔬菜样品检出农药毒性

早已禁止在果树和蔬菜上使用的，分别是：克百威、艾氏剂、甲拌磷、治螟磷、杀扑磷、甲胺磷、特丁硫磷、灭线磷、甲基对硫磷、水胺硫磷、对硫磷和硫线磷。

3.6 中国 MRL 标准数量与欧盟、日本等发达国家相比的状况

图 23 给出了纸质地图中，中国、欧盟和日本 MRL 标准下，31 个省会/直辖市市售果蔬未检出农药样品数、检出农药未超标样品数和超标农药样品数的占比情况，其中绿色为未检出，黄色为检出未超标，红色为超标。对比发现，按照中国 MRL 标准进行衡量，超标样品占比明显低于欧盟和日本 MRL 标准。统计发现，应用LC进行侦测，按照欧盟和日本 MRL 标准衡量，超标样品数是中国 MRL 标准下的 7 倍左右（表 1）；应用 GC 进行侦测，按照欧盟和日本 MRL 标准衡量，超标样品数是中国 MRL 标准下的 8 倍和 10 倍左右（表 2）。

表1　LC侦测结果不同MRL标准衡量对比

衡量标准	未检出农药样品		未检出农药样品		未检出农药样品	
		占比（%）		占比（%）		占比（%）
中国MRL	3652	29.1	8533	68.0	366	2.9
欧盟MRL	3652	29.1	7116	56.7	1783	14.2
日本MRL	3652	29.1	7037	56.1	1862	14.8

表 2　GC侦测结果不同MRL标准衡量对比

衡量标准	未检出农药样品		未检出农药样品		未检出农药样品	
		占比（%）		占比（%）		占比（%）
中国MRL	2370	24.1	7165	73.0	282	2.9
欧盟MRL	2370	24.1	4753	58.4	2694	17.4
日本MRL	2370	24.1	4211	55.9	3236	20.0

4 结论

本文基于高分辨质谱+互联网+地理信息系统三元融合技术，研究构建了我国农药残留可视化系统。该系统包括在线制图系统和纸质地图。在线系统创新性地以专题地图的形式，综合使用形象直观的地图、统计图表、报表等表达方式，多形式、多视角、多层次地呈现我国农药残留

现状，系统友好，操作简单、方便，在电脑或手机上即可一目了然地了解我国农药残留实时状况。纸质地图以农药残留侦测概况、检出农药分析和不同MRL标准比较三个主题综合展现了我国农药残留现状，形式新颖，查阅方便，可读性强，实现了只要一册《中国31省会/直辖市市售水果蔬菜农药残留水平地图集》在手，我国市售水果蔬菜农药残留概况总览无余。

从该系统显示的数据可以看出，尽管目前我国市售果蔬样品检出农药以低中毒性为主，残留水平以中低水平为主，但是违禁高剧毒农药仍然被检出；并且，与欧盟、日本等发达国家相比，中国MRL标准数量少，水平低，这就会导致我国在国际贸易中处于受制于人的被动地位。随着农药残留大数据的不断汇聚，该可视化系统的推广和应用必将使我国农药残留监控像天气预报一样实现实时可视化，为我国农药残留监控提供了重要的技术支持，当食品安全发生问题时该系统可以在最短的时间内对问题产品追根溯源，从而为政府决策提供重要依据，为未来“智慧农药监管”打下坚实基础。

参考文献

1 Brody J G, Vorhees D J, Melly S J, et al. Using GIS and historical records to reconstruct residential exposure to large-scale pesticide application. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2002, 12(1): 64-80..

2 Wan N. Pesticides exposure modeling based on GIS and remote sensing land use data. Applied Geography, 2015, 56: 99-106.

3 Akbar T A, Lin H, DeGroote J. Development and evaluation of GIS-based ArcPRZM-3 system for spatial modeling of groundwater vulnerability to pesticide contamination. Computers & Geosciences, 2011, 37(7): 822-830.

4 Pistocchi A, Vizcaino P, Hauck M. A GIS model-based screening of potential contamination of soil and water by pyrethroids in Europe. Journal of Environmental Management, 2009, 90(11): 3410-3421.

5 Aguilar J A P, Andreu V, Campo J, et al. Pesticide occurrence in the waters of Júcar River, Spain from different farming landscapes. Science of The Total Environment, 2017, 607: 752-760.

6 马林兵, 张新长, 伍少坤. WebGIS 原理与方法教程. 北京: 科学出版社, 2010.

7 杜克明, 褚金翔, 孙忠富, 等. WebGIS在农业环境物联网监测系统中的设计与实现. 农业工程学报, 2016, 32(4): 171-178.

8 高琪娟, 季小阎, 乐毅, 等. 基于WEBGIS 的农业病虫害监测系统. 计算机技术与发展, 2010, 20(4): 224-227.

9 Bao Yongwei, Yu Mingxuan, Wu Wei. Design and implementation of database for a WebGIS-based rice diseases and pests system. Procedia Environmental Sciences, 2011, 10: 535-540.

10 Karydis I, Gratsanis P, Semertzidis C. WebGIS design & implementation for pest life-cycle & control simulation management: The case of olive-fruit fly. Procedia Technology, 2013, 8(6): 526-529.

11 Yao X, Zhu D, Yun W, et al. A WebGIS-based decision support system for locust prevention and control in China. Computers and Electronics in Agriculture, 2017, 140: 148-158.

12 王元胜, 赵春江, 王纪华, 等. 基于WebGIS 的重金属污染决策支持系统设计与应用. 农业工程学报, 2005, 21(12): 137-140.

13 庞国芳, 陈谊, 范春林, 等. 高分辨质谱-互联网-数据科学三元融合技术构建农药残留侦测技术平台. 中国科学院院刊, 2017, 32(12): 1384-1396.

14 胡昌平, 张晶. 从信息传输到可视化：地图制图学视角下的知识地图理论研究. 图书馆论坛，2014, (5): 29-35, 70.

15 尹章才. Web 2.0 地图的双向地图信息传递模型. 武汉大学学报·信息科学版, 2012, 37(6): 733-736.

Tri-element Integrated Technology of High Resolution MS, Internet, and Geographical Information System Draw A Map of Pesticide Residues in China

PANG Guofang[1] PANG Xiaoping[2] REN Fu[2] FAN Chunlin[1] QIN Yu[2] CHEN Hui[1]

（1 Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China;

2 Wuhan University, Wuhan 430072, China）

Abstract Against the background of big data age, it is important in the research of pesticide residue to find out how to get a huge mass of pesticide residue data and visualize them on the map in real time. After 10 years of in-depth study, a high-throughput high resolution mass spectrometry technique for screening of 1200 pesticide residues by gas chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry (GC-Q-TOF/MS) combined with liquid chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry (LC-Q-TOF/MS) was developed based on the accurate database and spectral library of 485 and 525 pesticides by GC-Q-TOF/MS and LC-Q-TOF/MS, respectively. This has improved the detection efficiency of pesticide residue dramatically, and also laid the foundation for obtaining massive pesticide residues detection results accurately and reliably. In this study, a pesticide residue visualization system is established by combining the massive results of pesticide residue with internet and geographic information technology (GIS). The system contains two parts: online cartography system and printed atlas. Online cartography system presents the situations of pesticide residues in China in multi-forms, multi-perspectives, and multi-levels, combining WebGIS technology with applied data statistical analysis methods, and innovatively create a web cartography system integrated using expressions such as thematic maps, statistical charts, and so on. Printed atlas illustrates the multi-dimensional information such as the spatial distribution of pesticide residues, pesticide categories, fruit and vegetable types, residues, toxicities, and excessive situation. At present, the pesticide residue visualization system has been applied to the screening results of pesticide residue of 22,278 fruit and vegetable samples collected from 638 sampling points in 284 counties within 31 provincial capitals/municipalities across the country from 2012 to 2015. It is turned out that the visualization system based on the tri-element integrated technology could show massive pesticide residue data intuitively in real time. This would be a potential and powerful tool for monitoring the risk of food safety in China. And even more important, this research will provide technical support and basic data for the implementation of the state programs of “Zero Increase of Pesticide Use” and “Boosting the Construction of Healthy China” in 13th Five-Year Plan.

Keywords high resolution mass spectrometry (MS), Web-GIS, tri-element integrated technology, pesticide residue, monitor, visualization



庞国芳 中国工程院院士，中国检验检疫科学研究院研究员，中国食品安全国家标准审评委员会副主任，中国国家食品安全风险评估专家委员会副主任，美国分析化学家协会（AOAC）资深专家，国际AOAC 2014年度Harvey W. Wiley奖获得者。30多年来始终工作在检验检疫第一线，致力于食品科学检测技术理论与实践的研究，在农药等化学污染物残留微量分析技术领域进行了开拓性的研究工作，在研究高灵敏度、高选择性、高分辨率的多残留快速检测新技术、新方法方面；在研究新型萃取、分离、富集等样品制备新技术、新方法方面多有创新。在检测技术标准化工程化方面颇有建树，研究建立了139项国家技术标准和3项国际AOAC标准。3次荣获国家科学技术进步奖二等奖，8次荣获国际AOAC科学技术奖。论著10部（2 000万字），论文100多篇（其中40篇*SCI*论文）。E-mail: ciqpang@163.com

PANG Guofang Academician of Chinese Academy of Engineering, the chief scientist of CAIQ, deputy director of Risk Evaluation Expert Committee of China National Food Safety, deputy director of Review Committee of China National Food Safety Standards, Fellow of Association of Official Analytical Chemists (AOAC), recipient of the 2014 Harvey W. Wiley Award. Over the past 30 years, he has been always working at the forefront of the inspection and quarantine work, devoting himself to the research on the theory and practice of food scientific analysis and conducting the pioneering research work in the field of trace element analytical techniques of pesticide and veterinary drug residues. He has made many innovations in the study of new techniques of rapid detection of multiresidues with high sensitivity, high selectivity and high resolutions as well as in the study of new techniques and new methods such as sample preparation like extraction, separation, enrichment, *etc*. He has focused his study on the high through-put techniques of the trace elements of over 1000 pesticides and veterinary drug residues and established 139 China National Standards and 3 AOAC Official Method. He won the Second Prize of the State Scientific and Technical Progress for 3 times and the Award of Science and Technique of AOAC for 8 times. He had 10 scientific and technical works (20 million words) and over 100 papers published, of which 40 were *SCI* indexed papers. E-mail: ciqpang@163.com